

MANUFACTURE OF RECTANGULAR SUPERTHIN FILM INSULATED WIRE

Patent Number: JP7320573
Publication date: 1995-12-08
Inventor(s): KUROKI HIDETAKA; others: 02
Applicant(s): MITSUBISHI CABLE IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7320573
Application Number: JP19940135007 19940524
Priority Number(s):
IPC Classification: H01B13/16; B05D7/14; H01B3/30; H01B7/02
EC Classification:
Equivalents: JP3086376B2

Abstract

PURPOSE: To provide a method of manufacturing a rectangular superthin film insulated wire capable of maintaining the initial condition of manufacture for a long period by preventing a number of pin holes from easily increasing in an insulating layer of the wire even in its continuous manufacture for a long time.

CONSTITUTION: On a rectangular conductor 1, epoxy acrylic water dispersion varnish 3 with 3.0 or less turbidity, based on a value of tan theta, is electrodeposited, thereafter to treat this electrocleposition layer by baking 9. An insulating layer is continuously formed in 3.0um or less thickness in a flat part and further in thickness 1.1 times that in the flat part in a corner part, of the rectangular conductor 1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3086376号

(P3086376)

(45) 発行日 平成12年9月11日(2000.9.11)

(24) 登録日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	
H 0 1 B	13/16	H 0 1 B	13/16 A
B 0 5 D	7/14	B 0 5 D	7/14 P
C 2 5 D	13/16	C 2 5 D	13/16 A
H 0 1 B	3/30	H 0 1 B	3/30 Z
	7/02		7/02 C

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-135007	(73) 特許権者	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地
(22) 出願日	平成6年5月24日(1994.5.24)	(72) 発明者	黒木 英隆 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電 線工業株式会社 伊丹製作所内
(65) 公開番号	特開平7-320573	(72) 発明者	古田 堅司 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電 線工業株式会社 伊丹製作所内
(43) 公開日	平成7年12月8日(1995.12.8)	(72) 発明者	石橋 英二 兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電 線工業株式会社 伊丹製作所内
審査請求日	平成9年12月12日(1997.12.12)	(74) 代理人	100088007 弁理士 藤本 勉
		審査官	高木 正博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平角状超薄膜絶縁電線の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平角状導体の上に、潤度が $\tan\theta$ 値に基づいて3.0以下のエポキシ・アクリル系水分散ワニス を電着後その電着層を焼付け処理して、前記平角状導体の平坦部において3.0 μm 以下の厚さ、かつコーナー部において平坦部でのその1.1倍以上の厚さの絶縁層を連続的に形成することを特徴とする平角状超薄膜絶縁電線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、絶縁特性に優れて電気機器の小型化や軽量化等に有用な平角状超薄膜絶縁電線を長期に安定して連続的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 本発明者らが属するグループは先に、平

2

角状導体の平坦部における厚さが3.0 μm 以下で、コーナー部における厚さが平坦部でのその1.1倍以上である超薄膜型の絶縁層を有する平角状超薄膜絶縁電線を提案した(特開平3-241609号公報)。これはコーナー部における必要厚の絶縁層の形成性を維持しつつ、絶縁膜全体の超薄膜化を実現して電気機器等の軽量小型化等を可能にしたものである。

【0003】 前記において、絶縁丸線を圧延するのでは残留応力やクラックの発生等で耐電圧や耐ヒートショック性等に劣る絶縁層となるため、その超薄膜型絶縁層の形成をかかる問題を生じない電着焼付け方式で行うことを提案したが、その後の更なる研究で当該平角状超薄膜絶縁電線を連続的に製造したときに、得られる絶縁層にピンホール数が徐々に増大して長時間の連続製造性の点で難点のあることが判明した。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長時間の連続製造においてもその絶縁層におけるピンホール数が増加しにくく、初期の製造状態を長期に持続できる平角状超薄膜絶縁電線の製造方法を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、平角状導体の上に、濁度が $\tan\theta$ 値に基づいて3.0以下のエポキシ・アクリル系水分散ワニスを電着後その電着層を焼付け処理して、前記平角状導体の平坦部において3.0 μm 以下の厚さ、かつコーナー部において平坦部でのその1.1倍以上の厚さの絶縁層を連続的に形成することを特徴とする平角状超薄膜絶縁電線の製造方法を提供するものである。

【0006】

【実施態様の例示】平角状導体としては、厚さが500 μm 以下、就中10～200 μm の超薄物などが好ましく用いられる。また製造方式としては、ピンホール数を100個/m以下、就中70個/m以下、特に50個/m以下に維持しつつ20時間以上、就中50時間以上の連続方式などが採られる。

【0007】

【作用】濁度が $\tan\theta$ 値に基づいて3.0以下のエポキシ・アクリル系水分散ワニスを用いる上記の方法により、ピンホール数の少ない超薄膜の絶縁層を長時間にわたり連続的に安定して形成することができる。その理由は不明であるが本発明者らは、電着では粒径の小さい樹脂成分がその大きい電気泳動度に基づいて優先的に電着されやすく、そのため水分散ワニスでは経時的に大粒径の樹脂成分の割合が多くなるが、本発明における前記濁度の水分散ワニスにおいてはその樹脂成分の粒径が従来の当該 $\tan\theta$ 値が5～7のものに較べて平均的に小さく、これがため粒径の大きい樹脂成分に基づく、ピンホールとなりやすい隙間が少ない電着層が形成されることによると考えている。

【0008】

【発明の構成要素の例示】本発明の製造方法は、平角状導体の上に、濁度が $\tan\theta$ 値に基づいて3.0以下のエポキシ・アクリル系水分散ワニスを電着後その電着層を焼付け処理して、前記平角状導体の平坦部において3.0 μm 以下の厚さ、かつコーナー部において平坦部でのその1.1倍以上の厚さの絶縁層を連続的に形成して平角状超薄膜絶縁電線を得るものである。その平角状超薄膜絶縁電線を図2に例示した。1が平角状導体、13が絶縁層であり、11がその平坦部、12がそのコーナー部である。

【0009】平角状導体としては適宜な材質からなるものを用いてよい。好ましく用いうる平角状導体は良導電性金属からなるものであり、その例としては通常の電気銅、電気用アルミニウム、銅合金、銅クラッドアルミニ

ウム、ニッケルめっき銅などがあげられる。

【0010】平角状導体の寸法は任意であるが、本発明による超薄膜絶縁層の利点を活かす点よりは厚さが500 μm 以下、就中10～200 μm の超薄型の平角状導体が有利に用いられる。なお幅については使用目的に応じて適宜に決定してよいが、一般には0.1～5mmとされ、アスペクト比は1:3～1:100程度が一般的である。

【0011】平角状導体に対する絶縁層の付設は、水分散ワニスの電着焼付け方式で行われる。これにより、平角状導体のコーナー部に対する充分な厚さの絶縁層の形成を実現しつつ、超薄膜型の絶縁層の形成が可能となる。溶液タイプのワニスでは、焼付け時に表面張力によりコーナー部の塗膜が流出して皮膜が残存しにくく、例えば平坦部に皮膜を5 μm 厚で付着させても、コーナー部の塗膜厚は実質上0となり、ピンホールがそのコーナー部で多数発生する。

【0012】前記の水分散ワニスとしては、濁度が $\tan\theta$ 値に基づいて3.0以下、就中0.01～2.95、特に0.02～2.9のエポキシ・アクリル系水分散ワニスが用いられる。これにより、ピンホール数(JIS C 3003に準拠した測定)を100個/m以下、就中70個/m以下、特に50個/m以下に維持しつつ20時間以上、就中50時間以上連続製造することも可能になる。なお前記の濁度は、水分散ワニスにおける樹脂成分の $\tan\theta$ 値に基づくものであり、その $\tan\theta$ 値は、例えば分子量分配測定装置(島津/コタキ社製、NT-3)で調べることができる。かかる $\tan\theta$ 値と平均粒子径との間には相関関係のあることが指摘されている。

【0013】前記のエポキシ・アクリル系水分散ワニスの種類については特に限定はなく、適宜なエポキシ基含有のアクリル系樹脂からなる樹脂成分を、必要に応じ安定剤等を用いて水に分散させたものなどが用いられる。なお分散媒は、アルコール等の親水性溶媒を併用したものなどであってもよい。

【0014】前記のエポキシ基含有のアクリル系樹脂の例としては、ニトリル基等を有するアクリル系モノマーからなる(a)成分と、エポキシ基を有するアクリル系モノマーからなる(b)成分と、前記の(a)成分又は/及び(b)成分における二重結合と反応しうる二重結合を1個又は2個以上有する不飽和有機酸からなる(c)成分との少なくとも3種を用いてなる共重合体などがあげられる。

【0015】前記(a)成分のアクリル系モノマーとしては、例えば一般式(a): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ (ただし、 R^1 は水素原子又はアルキル基、 R^2 はニトリル基、アルデヒド基又はカルボキシエステル基である。)で表される化合物などがあげられる。

【0016】前記(b)成分のアクリル系モノマーとしては、例えば一般式(b): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{R}^4$ (た

だし、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、アミド基、 N -アルキルアミド基、アルキロール基、グリシジルエーテル基又はグリシジレステル基であり、かつ R^1 、 R^2 の少なくとも一はグリシジルエーテル基又はグリシジレステル基である。)で表される化合物などがあげられる。

【0017】共重合体の調製に際しては、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の各成分を1種又は2種以上用いることができる。得られる絶縁層の耐熱性等の点より好ましく用いる成分は、前記の一般式(a)、

(b)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び(c)成分の不飽和有機酸の炭素数が約30以下、就中15以下のものである。

【0018】好ましく用いる(a)成分の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、アクロレインなどがあげられる。得られる絶縁層の耐熱性等の点より特に好ましい(a)成分は、合計炭素数が15以下のものである。

【0019】好ましく用いる(b)成分の具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどがあげられる。

【0020】好ましく用いる(c)成分の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、チグリン酸、2-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、10-ウンデセン酸、9-オクタデセン酸、桂皮酸、アトロパ酸、 α -ベンジルアクリル酸、メチルアトロパ酸、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、2,4-ドデカンジエン酸、9,12-オクタデカジエン酸の如き一塩基酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ムコン酸、ジヒドロムコン酸の如き二塩基酸、1,2,4-ブテントリカルボン酸の如き三塩基酸などがあげられる。特に好ましい(c)成分は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸などである。

【0021】上記共重合体の調製は、例えば乳化重合方式、溶液重合方式、懸濁重合方式等の公知重合方式により適宜に行うことができる。その場合、(a)成分の使用割合は、(b)成分1モルあたり1~20モル、就中2~10モル、特に4~6モルが一般的である。また(c)成分の使用割合は、(a)成分と(b)成分の合計に基づく1モルあたり0.01~0.2モル、就中0.03~0.1モルが一般的である。

【0022】また上記の共重合体は、スチレンないしその誘導体やジオレフィンの変性物などとして調製することもできる。スチレン誘導体としては、スチレンのフェ

ニル基がニトリル基、ニトロ基、水酸基、アミノ基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルキル基、アラキル基、 N -アルキルアミノ基等の1種又は2種以上で置換されたものなどがあげられる。

【0023】前記のハロゲン原子としては、塩素や臭素などがあげられる。アルキル基としては、メチル基やエチル基、プロピル基やブチル基などがあげられる。アラキル基としては、ベンジル基や α -フェニルエーテル、 β -フェニルエーテルなどがあげられる。 N -アルキルアミノ基としては、 N -メチルアミン、 N -エチルアミン、 N -プロピルアミンなどがあげられる。

【0024】前記変性用の好ましいスチレン誘導体としては、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、クロロスチレンなどがあげられる。また好ましいジオレフィンとしては、ブタジエン、ペンタジエン、メチルブタジエンなどがあげられる。

【0025】変性物の調製は、例えば上記した共重合体の調製に際して1種又は2種以上の変性剤を併用して共重合させることにより行うことができる。その場合、変性剤の使用割合は、(a)成分1モルあたりスチレンやその誘導体では約2モル以下、ジオレフィンでは約1モル以下とすることが好ましい。スチレンやその誘導体の使用割合が過多の場合には得られる絶縁層が可撓性に乏しい場合がある。またジオレフィンの使用割合が過多の場合には得られる共重合体が軟化温度に乏しい場合がある。

【0026】好ましく用いるエポキシ・アクリル系水分散ワニスは、乳化重合方式でエポキシ・アクリル系共重合体を調製してなる乳化重合液や、エポキシ・アクリル系共重合体を界面活性剤と共に水中に分散させたものであるが、その共重合体の重合度は $\tan \theta$ 値に基づく濁度が3.0以下の水分散ワニスを得る点より、2.0以下が好ましい。

【0027】また水分散ワニスにおけるエポキシ・アクリル系共重合体(樹脂成分)の濃度は、0.1~10重量%、就中0.3~5重量%が一般的である。その濃度が0.1重量%未満ではピンホールが発生しやすくなり、10重量%を超えると良好な超薄膜を形成しにくくなる。

【0028】平角状超薄膜絶縁電線の製造は、平角状導体をエポキシ・アクリル系水分散ワニス中に導入して電着処理し、その電着層を焼付け処理することにより行うことができる。その製造工程例を図1に示した。

【0029】図1において電着処理は、エポキシ・アクリル系水分散ワニス3を収容する電着バス4内に配置した円筒状の陰極5内に、D.C電源(図示せず)の陽極側に接続された平角状導体1をロール2を介して導入し通過させる間に行われる。かかる操作により、陰極と平角状導体(陽極)間の電位差に基づいてエポキシ・アクリル系の樹脂成分が平角状導体上に厚さの均一性よく析

10

20

30

40

50

出する。

【0030】電着条件は、形成目的の絶縁層の厚さなどに応じて適宜に決定してよい。一般的な条件は、D、C電圧5～100V、就中7～70V、電着時間0.01～30秒間、就中0.03～15秒間、ワニス温度5～40℃、就中10～35℃である。その際、D、C電圧にA、C電圧を重ねさせることもできる。

【0031】焼付け処理は、電着処理後、その電着層を直ちに乾燥して行ってもよいし、乾燥前に電着層を有機溶剤等で処理したのちに行うこともできる。図1の例ではかかる有機溶剤等による処理を行うようになっている。この有機溶剤等による処理は、電着層中の樹脂成分粒子同士を焼付け処理時に効果的に融合させて、ピンホールより少ない均一皮膜の形成を目的とする。

【0032】有機溶剤等による処理は、電着層を形成した平角状導体を処理液中に浸漬する方式や、処理液の蒸気やミスト中を通過させるなどの適宜な方式で行うことができる。図1の例では、電着処理後の平角状導体を処理液7を収容したバス6中に導入して通過させるようになっている。

【0033】前記の有機溶剤としては、平角状導体上における乾燥・焼付け前の半硬化状態の、あるいはその状態に至る前の電着層における樹脂成分を膨潤させうるもの、好ましくは溶解させうるものが用いられる。

【0034】その有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如き一価或多価のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エーテルグリコールモノフェニルエーテルの如きセロソルブ類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の如き含窒素化合物類、ジメチルスルホキシドの如き含イオン溶剤類などがあげられる。好ましく用いうる有機溶剤は、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどである。

【0035】上記において本発明においては、電着バス又は／及び処理液バスにおける平角状導体の出口部に、例えばエアワイパーやローラーワイパー等のワイピング装置を設けて電着層上の過剰なワニスや処理液を除去してもよい。かかる除去工程を設けることにより高速処理の安定性の向上をはかることができる。すなわち高速な電着処理等では、電着層上に付着した未電着のワニスや焼付け工程にて発泡を生じさせる原因となって高速作業を妨げることがあり、前記の除去工程を設けることでかかる発泡現象を防止できて高速作業を安定に行うことができる。ちなみに約50m/分以上の高速作業にても

発泡現象を安定して防止することが可能である。

【0036】電着層の焼付け処理は、電着層を設けた平角状導体を乾燥過程と焼付け過程に置くことにより行われる。乾燥過程と焼付け過程は一連の加熱装置を介して行うこともできるし、別個の加熱処置を介して行うこともできる。図1の例では後者の方式を採用しており、8が乾燥装置、9が焼付け炉である。

【0037】乾燥過程は、電着層中の水や処理液の蒸発除去を目的とするものである。乾燥条件は、処理液による処理の有無や処理液における有機溶剤の種類などに応じて適宜に決定してよい。一般には、60～300℃、就中100～250℃の温度で乾燥処理される。

【0038】前記の乾燥過程、あるいはその前段階において、液体の蒸発の促進、あるいは電着層を形成する樹脂成分を半硬化状態ないし完全硬化状態にすることを目的に水蒸気又は空気を混合した水蒸気中で高温処理、例えば200～500℃の温度による処理を加えることもできる。かかる高温処理過程による場合は、有機溶剤による処理を省略することも可能である。

【0039】焼付け過程は、電着層を形成する樹脂成分の硬化処理を目的とする。焼付け温度は、適宜に決定してよく一般には、200～700℃、就中250～600℃である。

【0040】上記により、図2に例示の如く平角状導体1の平坦部において3.0μm以下、就中0.5～3.0μm、特に0.8～2.0μmの厚さ(11)、かつコーナー部において平坦部でのその1.1倍以上の厚さ(12)の絶縁層13を有する平角状超薄膜絶縁電線が連続的に形成され、巻取り機10に巻取られる。

【0041】本発明の平角状超薄膜絶縁電線は、電気機器等におけるコイル用巻線などとして種々の目的に用いることができる。その場合、本発明の平角状超薄膜絶縁電線にあってはコイル巻作業の容易化等を目的に、絶縁層の上に自己融着層を設けることもできる。その自己融着層には絶縁機能や層厚の高度な均一性は要求されない。自己融着層の形成は、例えばワニスをディップ塗装したのちフェルト等でワニス絞りする方式などの適宜な方式で行うことができる。

【0042】

【実施例】

実施例1

幅600μm、厚さ30μmの銅製平角状導体を陽極側として線速30m/分で縦型炉からなる電着装置に導入し、電着層を形成した。電着条件は、直径6cm、長さ30cmの銅円筒を陰極に用いて、極間距離3cm、電着電圧D、C15V、ワニス温度20℃とした。

【0043】エポキシ・アクリル系水分散ワニスには、アクリロニトリル5モル、アクリル酸1モル、グリシジルメタクリレート0.3モルをイオン交換水760g、ラウリル硫酸エステルソーダ7.5g、過硫酸ソーダ

0.13gと共にフラスコに入れて室温、窒素気流下15～30分間攪拌したのち、その混合物を50～60℃の温度で3時間反応させて得た乳化重合液を用いた。なおその濁度は、 $\tan\theta$ 値に基づいて1.0であった。

【0044】次に電着層を設けた平角状導体を、N,N-ジメチルホルムアミドの飽和蒸気で満たされた長さ1mのチャンバーに導入して処理したのち200℃で乾燥させ、ついで400℃で焼付け処理して、平坦部における絶縁層厚2μm、コーナー部における絶縁層厚2.2μmの平角状超薄膜絶縁電線を50時間連続的に得た。

【0045】比較例1

反応時間を4時間として得たエポキシ・アクリル系樹脂*

*からなる、濁度が $\tan\theta$ 値に基づいて6.0の水分散ワニスを用いたほかは実施例1に準じて平角状超薄膜絶縁電線を得た。

【0046】評価試験

実施例1、比較例で得た平角状超薄膜絶縁電線の絶縁層における1mあたりのピンホール数をJIS C 3003に準拠して測定した。なお測定対象は、製造開始部分(0時間)、製造開始より10時間、20時間、及び50時間(製造終了部分)の各部分とした。

【0047】前記の結果を表1に示した。なお数値は5回の試験結果で現れたピンホール数の範囲を意味する。

【表1】

経過時間	ピンホール数 (個/m)			
	0時間	10時間	20時間	50時間
実施例1	11～14	12～13	10～18	9～14
比較例	13～15	30～45	70～80	100<

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、超薄膜の絶縁層におけるピンホール数が少ない初期の製造状態を持続しながら長時間にわたり平角状超薄膜絶縁電線を連続的に安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造工程例の説明図。

【図2】平角状超薄膜絶縁電線の例の拡大断面図。

【符号の説明】

※1：平角状導体

13：絶縁層

11：平坦部

12：コーナー部

4：電着バス

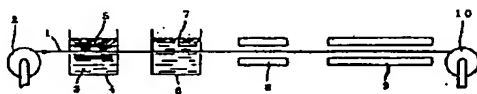
3：エポキシ・アクリル系水分散ワニス

5：陰極

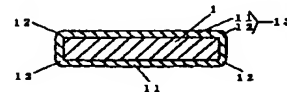
8：乾燥装置

※ 9：焼付け炉

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平3-241609(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01B 13/16

H01B 3/16 - 3/56

H01B 7/00 - 7/02